



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62282641 A**(43) Date of publication of application: **08.12.87**

(51) Int. Cl.

B01J 23/56**B01D 53/36**(21) Application number: **61125830**(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**(22) Date of filing: **02.06.86**(72) Inventor: **MINE JUNICHI****(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title catalyst having excellent purification performance, durability, etc., by depositing a slurry contg. zirconium oxide contg. rhodium, activated alumina contg. cerium, cerium oxide, and an alumina sol on a carrier, drying and baking the obtained material, and then depositing platinum on the material.

CONSTITUTION: About 0.15W7wt% rhodium is incorporated into zirconium oxide by impregnation, etc., and about 1W5wt% cerium is incorporated into activated alumina. The zirconium oxide and the activated alumina are crushed and mixed in an alumina sol to obtain a slurry, and a carrier is impregnated with the slurry, dried, and baked to form composite oxide coated film contg. rhodium on the carrier. Pt is then deposited on the coated film to

obtain the catalyst. The catalyst has excellent purification performance, heat resistance, durability, etc., and is appropriately used as the catalyst for removing carbon monoxide, hydrocarbons, and nitrogen oxides in the exhaust gas from an automobile, etc.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

97-003.005.000
-338) 3/17

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭62-282641

⑩ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑩ 公開 昭和62年(1987)12月3日

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36

1 0 4

A-7918-4G
A-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑩ 発明の名称 排ガス浄化用触媒の製造方法

⑩ 特 願 昭61-125830

⑩ 出 願 昭61(1986)6月2日

⑩ 発 明 者 盛 純 一 横浜市神奈川区宝町2番地 三屋自動車株式会社内
⑩ 出 願 人 三屋自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
⑩ 代 理 人 弁理士 杉村 亮秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 排ガス浄化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. あらかじめロジウムを含有させた酸化ジルコニウムと、あらかじめセリウムを含有させた活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーとし、このスラリーを担体に付着、乾燥、焼成し、担体上に形成されたロジウムを含む混合酸化物あるいは混合酸化物の被膜に白金を担持させることを特徴とする排ガス中の一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物を除去するための排ガス浄化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、排ガス、特に自動車などの内燃機関からの排ガス中の一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NOx)を浄化するのに用いられる排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来の排ガス浄化用触媒としては、例えば一体

構造型担体の表面に活性アルミナ層を設け、次に触媒金属を担持させ触媒とするものがある。かかる触媒は例えば特開昭52-27038号公報に記載されているように、セリア(CeO₂)10%を含む活性アルミナ40~45重量%のスラリーに担体を浸漬し、例えば125℃で乾燥した後、空気雰囲気中500℃で焼成し、次いでこの担体を硝酸ニッケル溶液中に浸漬し、125℃で乾燥した後、空気雰囲気中500℃で焼成し、次に塩化白金酸と塩化ロジウムを含む溶液に浸漬し、その後硫化水素中を通し、得られた担体を水洗し、次いで125℃で乾燥した後、500℃の空気雰囲気中で焼成し、触媒化される。なお硝酸ニッケル含浸工程において他の貴金属塩も使用される。また他の方法によるとセリアを用いず硝酸セリウムと活性アルミナおよび硝酸とを混合してスラリーとし、一体構造型担体にコーティングし、125℃で乾燥した後、500℃の空気雰囲気中で焼成し、硝酸セリウムをセリアとし、同様にして触媒が形成される。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来の非ガス浄化用触媒にあっては、上記のようにして形成された触媒金属の担持された活性アルミナ層で被覆されており、触媒金属が活性アルミナ層の表面付近に存在する形態となっており、また活性アルミナ層の耐熱性が不十分となっていたため、長距離走行を行うと被覆物質の蓄積等による触媒の活性点の被覆、或いはアルミナ層の結晶構造変化による表面積低下を起し、触媒が活性を失ってしまうという問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、あらかじめロジウムを含有させた酸化ジルコニウムと、あらかじめセリウムを含有させた活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーとし、このスラリーを担体に付着、乾燥、焼成し、担体上に形成されたロジウムを含む複合酸化物あるいは混合酸化物に白金を担持することにより、上記問題点を

解決したものである。

(作用)

この発明の非ガス浄化用触媒の製造方法においては、あらかじめロジウムを含有させた酸化ジルコニウムとあらかじめセリウムを含有させた活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーとし、このスラリーを担体に含浸、乾燥、焼成する。この結果担体上にロジウムを含む複合酸化物あるいは混合酸化物よりなる酸化物被膜が形成される。次いでこの酸化物被膜に白金を担持させる。このようにして形成された触媒は白金およびロジウムの主触媒金属の担持量を少なくしても、浄化性能が低下せず、また耐熱性が高く、自動車用として用いた場合の耐久性も充分である。

尚、あらかじめロジウムを含有させた酸化ジルコニウムと、あらかじめセリウムを含有させた活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーをつくる際、酸化ジルコニウムにロジウムを含有させる量は、金属換算で酸

(実施例)

以下本発明を実施例、比較例および試験例により説明する。

実施例1

酸化ジルコニウム粉末を塩化ロジウム水溶液に含浸後乾燥し600℃で2時間空気中で焼成し酸化ジルコニウムに対してロジウムを金属換算で0.25重量%含む酸化ジルコニウム粉末を得た。次に、ガンマアルミナを主成分とするアルミナ粉末を硝酸セリウム水溶液に含浸乾燥し、600℃で2時間空気中で焼成しアルミナに対してセリウム酸化物を金属換算で3重量%含む担体を得た。

次にアルミナゾル(ペーナイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量%の HNO_3 を添加することによって得られるゾル)247g、上記ロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリアを含む活性アルミナ粉末573g、セリア粉末619gをボールミルで混合し、30rpmで6時間粉砕した。このロジウム、アルミナを含む液(コーティング液)にモノリス型担体基材(0.92 300セル/in²)を浸漬し、ニア

化ジルコニウムに対して0.15~7重量%が好ましく、活性アルミナにセリウムを含有させる量は金属換算でアルミナに対して1~5重量%が好ましく、セリウム酸化物の量は5~40重量%が好ましい。酸化ジルコニウムにロジウムを含有させる量がロジウムとして、7重量%を超えると分散性が悪くなるためか、性能が悪化し、また0.15重量%未満ではその効果がほとんど変わらない。活性アルミナにセリウムを含有させる量がセリウムとして5重量%(金属換算)を超え、配合するセリウム酸化物粉末が40重量%を超えてもその増量効果は殆どなく、逆に活性アルミナにセリウムを含有させる量が1重量%(金属換算)未満、配合するセリウム酸化物粉末が5重量%未満の場合は、それらの添加効果が発明者らの要求性能として不十分であり好ましくない。また前記担体上にロジウムを含む複合酸化物あるいは混合酸化物より成る酸化物被膜に白金を担持させる量は特に限定されるものではないが、コストの点から実用上0.5重量%程度まで、望ましくは0.15重量%程度とする。

ブロー後乾燥する作業を3回繰り返す、酸化物コート層を付着させ、650℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行った。この時のロジウムが付着量は0.10g/個、またアルミナとセリウム酸化物と酸化ジルコニウムの合計の付着量は、225g/個であった。さらにこのロジウムとアルミナとセリウム酸化物と酸化ジルコニウムの付着した担体を塩化白金酸の水溶液に浸漬し、白金の付着量が1.01g/個になるように担持した後、空気雰囲気中600℃で2時間焼成を行い、触媒1を得た。

実施例2

実施例1において、ロジウムを金属換算で0.74重量%含む酸化ジルコニウム粉末110g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)793g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒2を得た。

実施例3

実施例1において、ロジウムを金属換算で1.5重量%含む酸化ジルコニウム粉末55g、セリウム

重量%含む酸化ジルコニウム粉末22g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)331g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒6を得た。

実施例7

実施例1において、ロジウムを金属換算で5.9重量%含む酸化ジルコニウム粉末11g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)392g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒7を得た。

実施例8

実施例1において、ロジウムを金属換算で0.15重量%含む酸化ジルコニウム粉末350g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)353g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒8を得た。

を含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)348g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒3を得た。

実施例4

実施例1において、ロジウムを金属換算で1.3重量%含む酸化ジルコニウム粉末44g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)359g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒4を得た。

実施例5

実施例1において、ロジウムを金属換算で2.4重量%含む酸化ジルコニウム粉末33g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)370g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒5を得た。

実施例6

実施例1において、ロジウムを金属換算で3.5

実施例9

実施例1において、ロジウムを金属換算で0.11重量%含む酸化ジルコニウム粉末770g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)133g、アルミナゾル2473g、セリア粉末619gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒9を得た。

実施例10

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)1042g、アルミナゾル2473g、セリア粉末144gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒10を得た。

実施例11

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)342g、アルミナゾル2473g、セリア粉末350gを用いた以外は同様の方法で触媒を調製し、触媒11を得た。

実施例12

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)616g、アルミナゾル2563g、セリア粉末491gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒12を得た。

実施例13

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算1重量%)923g、アルミナゾル2648g、セリア粉末94gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒13を得た。

実施例14

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算1重量%)367g、アルミナゾル2478g、セリア粉末326gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒14を得た。

実施例15

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む

ールミルで混合し、80rpmで6時間粉砕した。このアルミナを含む液(コーティング液)にモノリス型担体基材(0.92 300セル/in²)を浸漬し、エアブロー後乾燥する作業を3回繰り返し、アルミナコート層を付着させ、650℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行った。この時のアルミナの付着量は225g/個に設定した。

さらにこのアルミナの付着した担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金、ロジウムの付着量が白金1.01g/個、ロジウム0.10g/個になるように担持した後600℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行い触媒Aを得た。

比較例2

比較例1において、アルミナゾル2563g、活性アルミナ粉末347gの他に、セリア粉末590gを加えて用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒Bを得た。

比較例3

比較例1において、セリウムを含む活性アルミ

ン酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算5重量%)517g、アルミナゾル2563g、セリア粉末590gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒15を得た。

実施例16

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算5重量%)321g、アルミナゾル2563g、セリア粉末736gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒16を得た。

実施例17

実施例1において、0.25重量%のロジウムを含む酸化ジルコニウム粉末330g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)263g、アルミナゾル2478g、セリア粉末929gを用いた以外は同様の方法で触媒を調整し、触媒17を得た。

比較例1

アルミナゾル(ペーファイトアルミナ10重量%懸濁液)に10重量%のHNO₃を添加することによって得られるゾル)2548g、活性アルミナ粉末1352gをボ

ナ粉末(セリウム金属換算3重量%)1352g、アルミナゾル2648gを用いた以外は、同様の方法で触媒を調整し、触媒Cを得た。

比較例4

実施例1において、ロジウムを金属換算で8.5重量%を含む酸化ジルコニウム粉末9g、セリウムを含む活性アルミナ粉末(セリウム金属換算3重量%)894g、アルミナゾル2478g、セリア粉末619gを用いた以外は、同様の方法で触媒を調整し、触媒Dを得た。

試験例

実施例1～17で得た触媒1～17、比較例1～4で得た触媒A～Dにつき下記条件でエンジン耐久を行い、車両による10モードエミッションの浄化率を測定し、浄化率を $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{HC}}$ として第1表に示す。

エンジン耐久条件

触 媒 一体型貴金属触媒
 触媒出口温度 約 750℃
 空間速度 約 7 万Hr⁻¹
 耐久時間 100 時間
 エンジン 排気量 2,200cc

車両評価条件

エンジン 排気量 1300cc
 10モードベースエミッション HC 1.5 ～1.8g/km
 CO 5.0 ～6.0g/km
 NO 0.9 ～1.0g/km

表 1

触媒	担 持 量 (Pt, Rhは金属換算値)					浄 化 率 $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO} (\%)}$	備 考
	Al ₂ O ₃ (g/個)	CeO ₂ (g/個)	ZrO ₂ (g/個)	Pt(g/個)	Rh(g/個)		
1	95.1	85.3	44.1	1.01	0.10	81.3	実施例1
2	123.5	36.3	14.5	1.01	0.10	30.5	- 2
3	130.5	87.2	7.2	1.01	0.10	79.7	- 3
4	131.9	87.3	5.3	1.01	0.10	78.5	- 4
5	133.4	87.3	4.3	1.01	0.10	77.3	- 5
6	134.3	87.4	2.3	1.01	0.10	76.4	- 6
7	136.2	87.4	1.3	1.01	0.10	75.2	- 7
8	66.6	34.7	73.6	1.01	0.10	81.9	- 8
9	38.2	83.7	103.1	1.01	0.10	82.0	- 9
10	156.3	24.5	44.1	1.01	0.10	76.3	- 10
11	129.3	51.1	44.1	1.01	0.10	77.5	- 11
12	106.3	72.4	46.3	1.01	0.10	81.5	- 12
13	160.7	19.3	48.7	1.01	0.10	78.5	- 13
14	89.5	111.3	44.1	1.01	0.10	79.3	- 14
15	91.2	37.5	46.3	1.01	0.10	81.7	- 15
16	65.3	113.4	46.3	1.01	0.10	81.9	- 16
17	55.1	125.3	44.1	1.01	0.10	81.3	- 17
A	225	0	0	1.01	0.10	58.5	比較例1
B	142.0	33.0	0	1.01	0.10	71.3	- 2
C	217.5	7.4	0	1.01	0.10	70.2	- 3
D	136.5	37.4	1.1	1.01	0.10	74.0	- 4

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、あらかじめロジウムを含有させた酸化ジルコニウムと、あらかじめセリウムを含有させた活性アルミナと、セリウム酸化物とアルミナゾとを混合粉砕してスラリーとして、このスラリーを担体を含む浸、乾燥、焼成し、担体上に形成されたロジウムを含む複合酸化物あるいは混合酸化物に白金を担持する構成としたため、得られた触媒は非ガス浄化率が著しく向上し、耐久性が改善され、このことにより低三触媒全濃度であっても高い浄化率を示すことができるという効果が得られる。